



Universidad Zaragoza

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

TRABAJO DE FIN DE GRADO:

IMPRESIÓN 4D DE POLÍMEROS CRISTAL LÍQUIDO

Alumno: Esther Loscertales Vacas
Director: Dr. Carlos Sánchez Somolinos

Grado de Física
Universidad de Zaragoza



Índice

1. Introducción	2
2. Experimental	6
2.1. Preparación de la tinta	6
2.2. Impresora 3-D	7
2.3. Proceso de impresión y optimización de las condiciones de impresión	8
2.3.1. Orientación molecular durante la impresión	8
2.3.2. Preparación de vidrios con PVA	10
2.4. Curado de las muestras	10
2.5. Liberación de las muestras	11
2.6. Actuación mecánica activada por la temperatura	11
3. Caracterización de las tintas	12
3.1. Propiedades cristal líquido	12
3.1.1. Caracterización topográfica de las líneas impresas	14
3.2. Impresión y curado	15
3.2.1. C3M-i	15
3.2.2. C6M-i	15
3.2.3. C11M-i	16
3.2.4. C6-C11M-i	17
4. Respuesta ante estímulos térmicos	17
5. Resumen y conclusiones	23
Referencias	25

1. Introducción

La impresión 3-D permite la impresión de estructuras tridimensionales con gran precisión, a partir de un fichero gráfico mediante la adición de material capa a capa. Los materiales utilizados para dicha técnica son en muchas ocasiones termoplásticos, los cuales se encuentran formados por polímeros de alto peso molecular que dan lugar a estructuras que no cambian en el tiempo. Si se someten a altas temperaturas las estructuras se deforman de manera incontrolable e irreversible. En cambio, la impresión 4-D permite crear estructuras que son capaces de cambiar su forma ante estímulos como el calor o la luz [1], [3], [4] y [6] - [15] a lo largo del tiempo de manera controlada. De ahí la introducción de una cuarta dimensión en su nombre, el tiempo. Dicha variación de la estructura se debe a los materiales utilizados en la impresión, los llamados materiales inteligentes que se definen como materiales diseñados para poder cambiar alguna de sus propiedades, generalmente mecánicas, de manera significativa bajo la acción de uno o varios estímulos externos.

La impresión 4-D persigue la realización de una serie de formas geométricas, así como tener un control preciso de la morfología del material y de sus propiedades, para así poder tener control sobre la respuesta mecánica. Los materiales inteligentes, que están siendo utilizados en la impresión 4-D, son fundamentalmente polímeros con memoria de forma, hidrogeles y elastómeros de cristal líquido.

Los polímeros con memoria de forma, son un tipo de material inteligente cuyo cambio de forma puede ser programado. Esto se realiza calentando una muestra deformada de dicho material por encima de cierta temperatura de transición, por ejemplo el punto de fusión en polímeros semicristalinos. Posteriormente se enfría la muestra manteniendo la deformación por debajo de dicha temperatura de transición. Una vez enfriada vemos que mantiene su deformación. Al calentar la muestra por encima de la temperatura de transición la muestra recupera la forma inicial.

Los hidrogeles son materiales hidrofílicos que albergan agua en su interior. La deformación en su estructura se debe a una expansión isotrópica debido a un hinchamiento por agua.

Por último tenemos los elastómeros de cristal líquido. Para este estudio de trabajo de fin de grado utilizamos este tipo de material inteligente. Antes de entrar en este tipo de material se introducen a continuación algunos conceptos básicos de polímeros [5] y cristales líquidos.

Los polímeros son macromoléculas formadas por largas cadenas de moléculas de alto peso molecular. Si estas cadenas son independientes entre sí en el material, al calentarlo por encima de cierta temperatura, este puede fluir. Si en dicho caso lo vertemos en un molde, el fluido adquiere su forma. Al enfriar el material por debajo de cierta temperatura, los movimientos de las cadenas quedan congelados, adquiriendo el material rigidez y manteniendo la figura del molde. El proceso que se acaba de describir es la base de la industria del plástico.

Si en lugar de ser independientes, las cadenas están unidas en diferentes puntos, hablamos de sistemas entrecruzados. Si el sistema tiene un bajo nivel de entrecruzamiento, hablamos de elastómeros. En estos materiales los nexos de unión entre cadenas poliméricas proporcionan elasticidad y memoria de forma al sistema. Si el sistema tiene un alto nivel de entrecruzamiento, hablamos de termoestables, redes poliméricas densas que presentan rigidez y propiedades que provocan un cambio pequeño con la temperatura (hasta la temperatura de degradación).

Por otro lado los cristales líquidos, presentan un estado de agregación entre sólido y líquido. Los cristales líquidos, como los que son empleados en muchas pantallas planas, están formados

por moléculas de gran anisotropía de forma, en muchas ocasiones en forma de varilla, conocidas como unidades mesógenas. La fase cristal líquido, también conocida como mesofase, presenta por un lado orden orientacional de largo alcance, característica propia de ciertos sólidos, y por otro lado fluidez, propia de los líquidos. Los materiales cristal líquido se pueden clasificar en termotrópicos (cuyo orden depende de la temperatura) y liotrópicos (cuyo orden dependen de la concentración de material en la disolución).

Cuando las unidades mesógenas se unen a una macromolécula, a un polímero, se reduce drásticamente o se elimina el carácter fluido, pero en muchas ocasiones se mantiene el orden orientacional molecular. Si las unidades mesógenas forman parte de la cadena polimérica como en el caso de la Fig 1-1a, hablamos de polímeros de cadena principal. En ellas las unidades mesógenas se encuentran unidas entre sí mediante espaciadores flexibles de mayor o menor longitud y diferentes flexibilidades. Si las unidades mesógenas cuelgan de la cadena principal, hablamos de polímeros de cadena lateral (Fig 1-1b). Si se establecen uniones entre cadenas (Fig 1-1c), es decir entrecruzamientos, hablamos de redes de polímero de cristal líquido (LCNs del inglés Liquid Crystal Networks) si el grado de entrecruzamiento es elevado y elastómeros de cristal líquido (LCE del inglés liquid Crystal Elastomers) si el grado de entrecruzamiento es reducido [1].

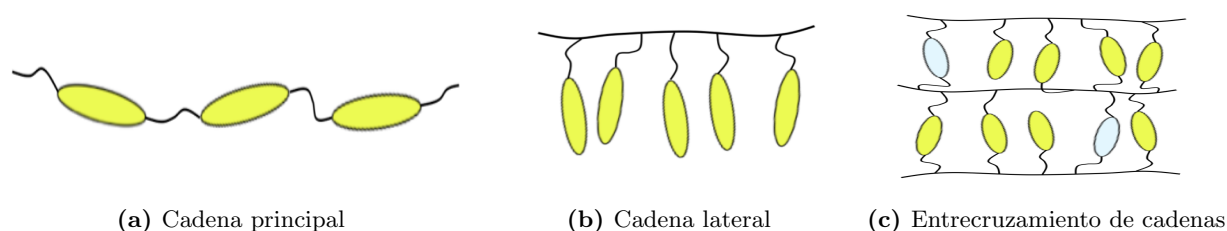


Figura 1-1: Esquemas de polímeros de cristal líquido

La preparación de los elastómeros de cristales líquidos fue llevada a cabo por primera vez por Vorlander [2]. Una aproximación muy común para la formación de LCNs y LCEs es la polimerización de mesógenos reactivos. Para ello se emplean moléculas con forma de varilla provistas de grupos reactivos, como grupos acrilato como se muestra en la Fig 1-2.

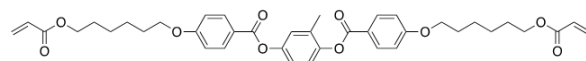


Figura 1-2: Mesógeno reactivo con dos grupos acrilato.

Mediante la reacción de polimerización de estos grupos acrilato se forma una cadena polimérica con grupos mesógenos laterales. Si el mesógeno tiene dos grupos reactivos, podrá unirse a dos cadenas poliméricas distintas sirviendo de punto de entrecruzamiento y dando lugar a redes o elastómeros cristal líquido dependiendo de la densidad de nexos de unión entre cadenas. Para generar estos sistemas se emplea muy a menudo la estrategia de polimerización iniciada por luz o fotopolimerización. Esta técnica parte de una mezcla de monómeros reactivos, en nuestro caso mesógenos reactivos, y un fotoiniciador (Fig 1-3) que al ser expuesto a luz actínica, luz ultravioleta (UV) en nuestro caso, da lugar a especies radicales que inician el proceso de polimerización

radicalaria. En este, el radical se une a un monómero acrílico, convirtiéndolo en una especie radicalaria que puede a su vez reaccionar con grupos acrilato de otros monómeros, creciendo de esta manera la cadena polimérica acrílica.

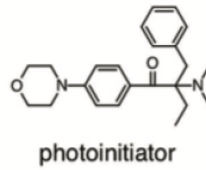


Figura 1-3: Fotoiniciador

Con estos materiales pueden obtenerse mediante fotopolimerización, láminas de LCN y LCE con morfología y orientación controlada. Para ello se hace uso de láminas orientadoras del cristal líquido. La mezcla de mesógeno reactivo y fotoiniciador se pone en contacto con la lámina orientadora para que el cristal líquido siga su orientación. Una vez alcanzada se fija mediante fotopolimerización. Las láminas resultantes de LCN o LCE pueden separarse de la lámina orientadora quedando libres. Cuando estas láminas de LCN o LCE se exponen a un estímulo externo, por ejemplo temperatura, se introduce desorden en el sistema. Las varillas tienden a desorientarse y ejercen tensiones en el material. El sistema tiende a contraerse en la dirección de orientación de las moléculas y a expandirse en la dirección perpendicular tal y como se muestra en la Fig 1-4.

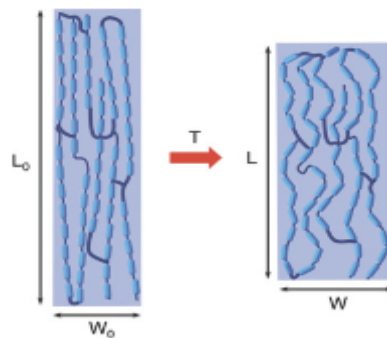


Figura 1-4: Respuesta mecánica tras estímulos térmicos en LCNs y LCE adaptado de [3].

Recientemente se ha planteado la impresión 3D de polímeros cristal líquido para la preparación de películas de LCE con respuesta mecánica controlada [3] [8] y [7]. En esta aproximación se parte de un polímero de cadena principal provista de grupos acrilato libres en los dos extremos (macrómero cristal líquido) Fig 1-5.

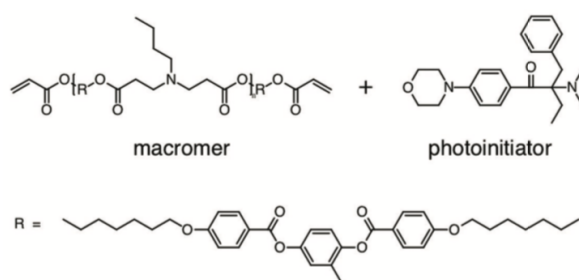


Figura 1-5: Macrómero cristal líquido y fotoiniciador.

Este se deposita mediante una impresora 3D por extrusión que permite generar estructuras a partir de diseños gráficos. Además de los macrómeros, la tinta contiene una pequeña cantidad de fotoiniciador UV de manera que una vez impreso el macrómero, puede exponerse a luz UV iniciando el proceso de polimerización y formándose de esta manera un LCE.

El polímero cristal líquido reactivo se obtiene mediante la adición de Michael de un diacrilato a la n-butilamina Fig 1-6, [10], [14] y [15].

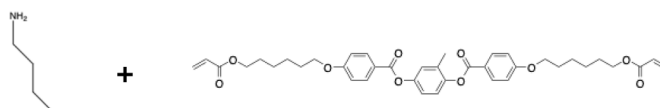


Figura 1-6: Moléculas n-butilamina y C6M.

Debido al exceso estequiométrico de acrilato respecto a la amina, las cadenas formadas tienen en sus extremos grupos acrilato (Fig 1-7) que es donde se produce la fotopolimerización.

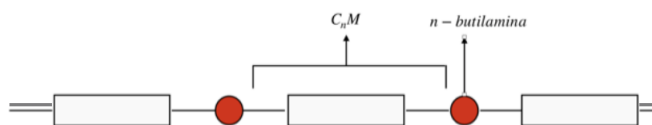


Figura 1-7: Polímero cristal líquido con cadenas con grupos acrilato en sus extremos.

La impresión 3-D por extrusión de esta tinta da lugar, en ciertas condiciones, a depósitos de polímeros de cristal líquido con los mesógenos orientados en la dirección de movimiento de la aguja de la impresora. Esta orientación puede ser fijada por fotolimerización obteniéndose LCE cuya orientación molecular se define mediante el proceso de impresión. Esta orientación definida permite programar también la respuesta mecánica del sistema cuando se expone a un estímulo externo, por ejemplo, temperatura. Con esta plataforma se han conseguido demostrar diferentes deformaciones o funciones mecánicas tales como tracción o rotación [3]

Es sabido que las propiedades mecánicas de los LCE y los LCNs están fuertemente influidas por la estructura molecular de las cadenas poliméricas y por el grado de entrecruzamiento. En particular, la flexibilidad de las cadenas metilénicas en monómeros reactivos (cadena flexible de 6 carbonos en el caso de la molécula C6M) puede tener un efecto tanto en las propiedades cristal líquido de los materiales precursores como en las propiedades mecánicas de los materiales finales [4]. En este contexto, el presente trabajo de fin de grado tiene como objetivo realizar un estudio comparativo de tintas para impresión 4D obtenidas a partir de mesógenos reactivos con

cadenas metilénicas flexibles de diferente longitud (diferente número de carbonos). Se estudian sus propiedades térmicas, su facilidad de impresión, la formación de estructuras y la respuesta mecánica de las mismas.

2. Experimental

2.1. Preparación de la tinta

Se han preparado cuatro tintas en este trabajo siguiendo el mismo método de preparación que el descrito en la introducción. Las tintas constan de un fotoiniciador y un macrómero que se forma por la adición de Michael de un diacrilato mesógeno a una n-butilamina. Cada tinta consta de macrómeros con diferentes espaciadores metilénicos. Una vez depositadas las tintas se curan por fotopolimerización con luz UV, uniéndose las cadenas lineas entre ellas y convirtiéndose en un elastómero.

Las tintas constan de:

- Mesógenos reactivos. Se han empleado tres mesógenos reactivos con diferentes espaciadores metilénicos de 3(empresa Merck),6 y 11(empresa Synthron) carbonos. Los compuestos se denominan C3M, C6M y C11M respectivamente.

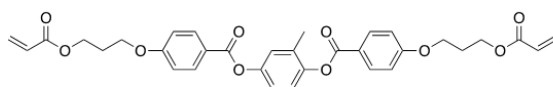


Figura 2-8: Molécula con dos cadenas de 3 carbonos (C3M).

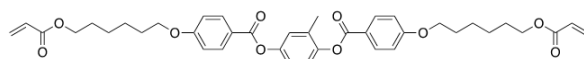


Figura 2-9: Molécula con dos cadenas de 6 carbonos (C6M).

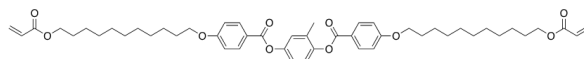


Figura 2-10: Molécula con dos cadenas de 11 carbonos (C11M).

- Amina (n-butilamina). Se emplea para el crecimiento de los macrómeros por la adición de Michael de los diacrilatos a esta amina. (Empresa Aldrich)
- Fotoiniciador: IRG 369. (Empresa Aldrich) (Fig 1-3)

La proporción molar amina:acrilato para la realización de la tinta es de 1:1,01 [11] . Se debe de tener en cuenta que al introducir en cada tinta un espaciador metilénico diferente, a excepción del fotoiniciador, cuya proporción es el 1 % de la suma de los otros dos reactivos, las proporciones de los otros dos componentes varían de una tinta a otra. Dicha variación será provocada por el

diferente peso molecular de cada mesógeno reactivo, dado el diferente espaciador metilénico.

Una vez obtenida la mezcla en un bote de cristal color topacio, para proteger la mezcla de la luz, se añade la misma cantidad de disolvente. En nuestro caso se utiliza tetrahidrofurano (THF) ya que permite homogeneizar la mezcla, caléntandola a 70° en una placa calefactora. Dicha placa a su vez, permite agitar la mezcla gracias a un núcleo magnético introducido en el mismo bote. Este proceso de agitación a 70 °C se hace durante 24h favoreciendo la Adición de Michael.

Pasado dicho tiempo, el disolvente se debería haber evaporado en su totalidad, quedando solo la tinta. En algún caso se observa que cierta proporción de disolvente (<5 %) se queda atrapado en la mezcla.

Una vez preparadas las tres tintas anteriores denominadas C3M-i, C6M-i y C11M-i, en referencia al monómero empleado correspondiente, debido a la gran diferencia entre el número de carbonos de los espaciadores metilénicos del C6M y del C11M, se preparó una nueva tinta, C6-11M-i en la cual se emplean mesógenos reactivos con dos espaciadores metilénicos diferentes (C6M y C11M) cada uno al 50 % en moles.

Una vez preparadas las tintas, éstas son introducidas en el depósito de la impresora.

2.2. Impresora 3-D

Una impresora 3D permite la impresión de figuras tridimensionales mediante la adición selectiva de material.

La impresora se encuentra conectada a un ordenador, desde la que se controla con el programa WinPC-NC. El archivo a ejecutar lo diseñamos con el software libreCAD, editor de ficheros gráficos de CAD (computer-aided design).

La impresora consta de un bloque de metal en el que se aloja el depósito con la tinta (Fig 2-10). La aguja que colocamos, por la cual sale la tinta, tiene un diámetro interior de 330 μm . Podemos controlar la temperatura de este bloque y subirla o bajarla en función de la viscosidad de la tinta. Una tinta muy viscosa necesitará una temperatura alta para que se vuelva más fluída y así facilitar su salida por la aguja. A su vez, puede controlarse la presión aplicada al depósito de tinta mediante un controlador de presión, gracias al cual también podemos controlar la cantidad de tinta que sale de la aguja. A mayor presión, saldrá mayor cantidad de tinta.

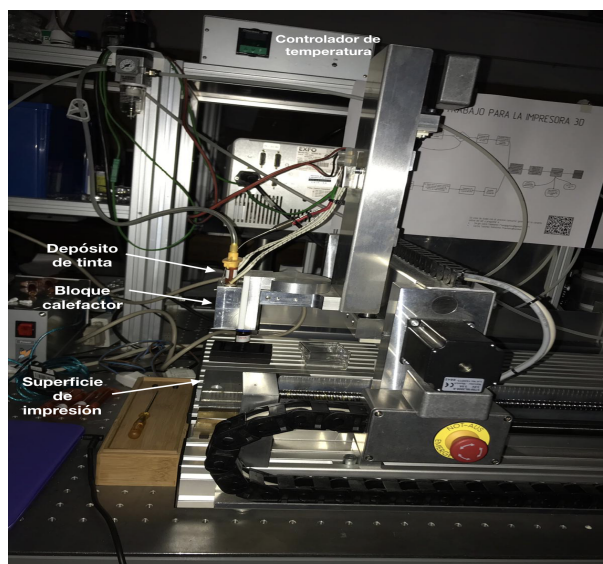


Figura 2-11: Impresora 4-D

2.3. Proceso de impresión y optimización de las condiciones de impresión

Una vez explicada la tinta que utilizamos y la impresora que nos permite obtener formas geométricas complejas, se explica el método de impresión.

Lo primero que se debe hacer es calentar el bloque de metal, en el cual se introduce el depósito de tinta. Las temperaturas utilizadas en este trabajo se encuentran entre 60-80 °C. No se deben sobrepasar los 90 °C ya que se puede producir una polimerización no deseada de la tinta en el interior del depósito, deteriorándose.

Se calienta durante 20 minutos el bloque con el depósito antes de imprimir para alcanzar en toda la tinta la temperatura deseada. Si es la primera vez que se imprime tras colocar la aguja debemos ajustar la altura a la que la fijamos. Esto se realiza mediante un movimiento manual desde el ya mencionado programa, WinPC-N. Para ello primero se coloca el vidrio sobre el cual se deposita la muestra y se baja con el programa manualmente el eje z hasta una altura fija sobre su propio origen. A continuación se ajustan el eje x e y hasta situar la aguja en el centro del vidrio. Una vez ajustados los tres ejes soltamos el tornillo que fijaba el depósito y se baja hasta que la aguja toque el vidrio. Se aprieta el tornillo fijando la posición de la aguja con respecto al vidrio y se realiza el movimiento de referencia de la impresora.

Una vez realizados los pasos anteriores, abrimos desde WinPC-N, el programa que nos permite ver a qué altura obtenemos una mejor impresión, ya que imprime un patrón en el cual va cambiando la altura de impresión. La variación de la altura entre líneas es de 20 μm . Es importante, a su vez, ir variando tanto la presión como la velocidad de impresión para optimizar el proceso de impresión y orientación molecular en la muestra.

2.3.1. Orientación molecular durante la impresión

Para que las muestras sufran una deformación debido al estímulo de la temperatura, éstas deben de estar orientadas al imprimirse y mantener dicha orientación con el tiempo mediante el proceso de curado.

Esta orientación se manifiesta en el microscopio óptico de polarización, en el que la muestra se observa de la siguiente forma a 0 ° y a 45 °(Fig-2.12). Si la línea depositada es paralela al

eje de transmisión del polarizador o el analizador, no se observa luz transmitida. Si la línea está a 45° hay transmisión. La orientación molecular a lo largo de la línea resulta en un medio birrefringente con el eje extraordinario paralelo a la línea de la tinta depositada. Como resultado si el eje óptico, es paralelo a la polarización incidente, la polarización no cambia en su paso por la muestra, y la luz se extingue en el analizador (Fig 2.12 (a)). En cambio, si el eje óptico está a 45° respecto a la polarización de la luz incidente, las componentes que viajan en el eje ordinario y extraordinario, sufrirá un desfase distinto y la luz tras pasar por la muestra, será en general, elípticamente polarizada, transmitiéndole luz en el analizador, tal y como se ve en la Fig 2.12 (b).

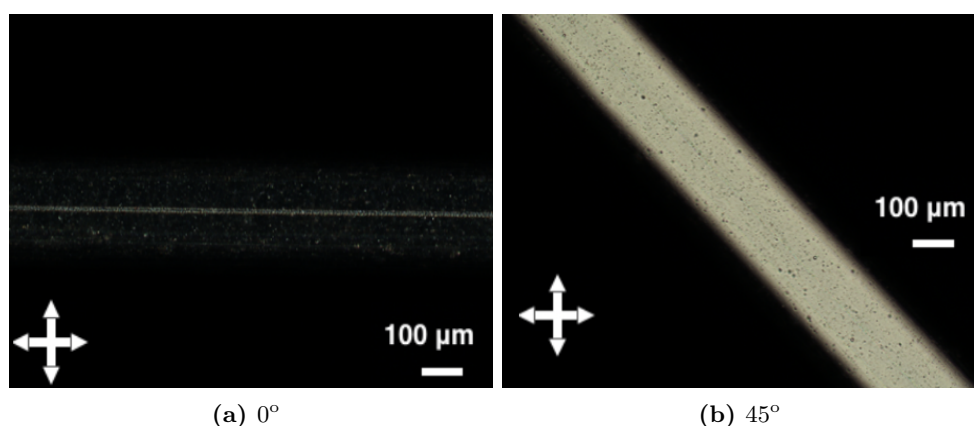


Figura 2-12: Fotografía en el microscopio de polarización de una línea hecha de la tinta C6M-i a 0° y a 45° . Las flechas indican la dirección del polarizador y el analizador del microscopio.

Este alineamiento molecular se debe a que, durante la impresión, el flujo favorece el alineamiento de las cadenas de polímeros reforzando su ordenamiento orientacional en la dirección de impresión.

Se ha llevado a cabo un estudio sistemático para cada tinta buscando condiciones de presión, velocidad, altura de la aguja respecto al sustrato y temperatura, que permitan obtener orientación molecular en las tintas depositadas. Una vez obtenemos las condiciones óptimas de impresión para cada tinta, imprimimos primero sobre vidrio y posteriormente sobre polivinil alcohol (PVA) como se explicará debajo. Para cada tinta se imprimen una línea o fibra, una banda consistente en líneas paralelas en la dirección del eje largo de la cinta (Fig 2-13a), un disco impreso utilizando un patrón en espiral (Fig 2-13b) y una banda multicapa, que es básicamente varias bandas superpuestas.

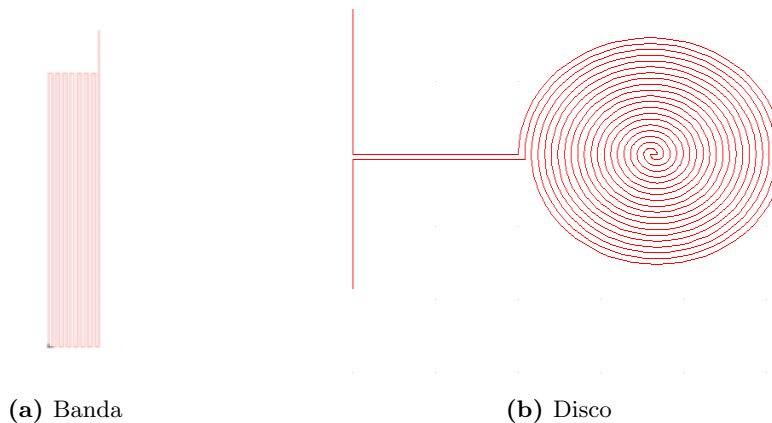


Figura 2-13: Patrones de impresión.

Como ya dijimos, primero se imprime cada patrón sobre vidrio para asegurarnos de su correcta impresión basándose en las condiciones de optimización de impresión halladas anteriormente. Pero el material se adhiere al vidrio, imposibilitando la liberación de la muestra sin dañarla. Por ello, las muestras que posteriormente deben ser soltadas y sometidas a pruebas de temperatura, se imprimen sobre un vidrio con una fina capa de PVA, la cual nos permite liberar la muestra al introducirla en agua durante unas horas.

2.3.2. Preparación de vidrios con PVA

Se parte de una solución que consta de un 5 % de Poly(vinyl alcohol) (PVA) y un 95 % de agua Milli-Q. Una vez preparada la mezcla en un bote, se introduce un imán y se calienta sobre una placa calefactora a 60°C y mientras, se hace girar, hasta que se aprecia una completa disolución del PVA.

Los vidrios sobre los que se dispone la fina capa de PVA, primero deben introducirse durante diez minutos en la cámara de ozono para su limpieza.

Una vez realizados los dos pasos anteriores, se introducen uno a uno los vidrios en el "spin coater", el cual permite crear una película delgada de PVA sobre el vidrio. Primero se coloca sobre el punto de vacío el vidrio y se recubren de PVA, ayudándose de una pipeta. A continuación se aplica el vacío que permite la fijación del vidrio al rotar y se hace funcionar el "spin coater", utilizando el programa número 6, que se caracteriza por tener una duración de 1 minuto y hacer girar el vidrio a 1800 rpm. Dicha rotación hace que la solución se extienda por todo el vidrio y el agua se evapore, formándose una película delgada de PVA con un grosor de 150 nm.

Por último se a 60 °C calienta durante una hora los vidrios con PVA para evaporar totalmente el agua.

2.4. Curado de las muestras

Tras la impresión de las muestras, se deben curar con una lámpara de luz UV dado que si no, la alineación y, por tanto, la orientación empeoran con el tiempo. Para ello se emplea una lámpara EXFO (320-390 nm) que permite aplicar en la muestra 10 mW/cm² durante un tiempo controlado, generalmente de 10 minutos.

Además, dicha exposición a luz UV es la que activa la polimerización de los grupos acrilato dando lugar al elastómero al producirse un entrecruzamiento de las cadenas.

2.5. Liberación de las muestras

Una vez impresas y curadas todas las muestras, se introducen en agua durante varias horas hasta que la estructura se suelta. Esto es posible ya que nuestra muestra es insoluble en agua mientras que la capa de PVA sobre la que se ha impreso, al ser soluble en agua se disolverá liberando la muestra. Con cuidado se coge cada una de las muestras con un papel de filtro y se pega en uno de los extremos un trozo de adhesivo de Kapton, el cual, no se deforma con el calor. Este trozo de Kapton permite sujetar la estructura tanto durante su proceso de secado, como durante su exposición al calor.

2.6. Actuación mecánica activada por la temperatura

El último paso será el estudio de la actuación mecánica de las muestras por temperatura. Para ello se emplea el siguiente montaje (Fig 2-14):



Figura 2-14: Montaje

Como podemos ver, consta de un bloque de aluminio, el cual simula un horno. El horno tiene una cavidad hecha en el ya mencionado bloque de aluminio, en cuyo interior se suspende la muestra. El bloque de aluminio se calienta y, por tanto, irradia calor a la cavidad en la que se encuentra la muestra. Colocamos un vidrio templado delante del montaje para evitar que se escape el calor. La temperatura a la que se somete la muestra se mide, colocando un termopar cerca de ella.

El seguimiento del proceso se realiza con dos cámaras digitales, Nikon D3300 y Nikon D5200. Se coloca una en frente del montaje y otra en el lateral izquierdo para apreciar la deformación desde dos perspectivas.

3. Caracterización de las tintas

A continuación se describen las propiedades cristal líquido de cada tinta y la formación de estructuras por extrusión.

3.1. Propiedades cristal líquido

Se observaron las tintas entre polarizadores cruzados. En todos los casos, se observa a temperatura ambiente una textura birrefringente propia de polímeros cristal líquido con dominios de muy pequeño tamaño (del orden de pocas micras).

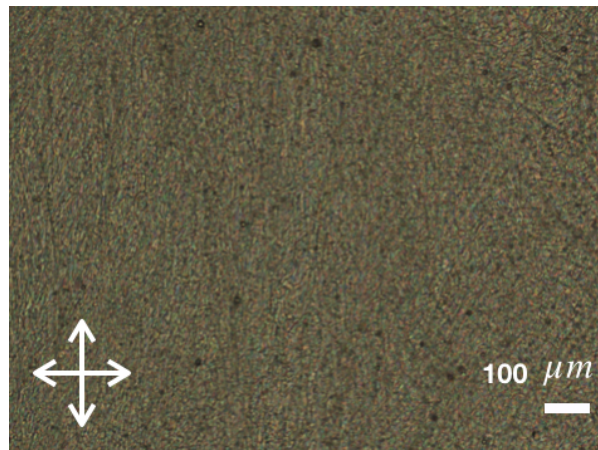


Figura 3-15: Fotografía tomada de una muestra de C6M-i en el microscopio óptico de polarización a temperatura ambiente.

Para cada tinta se observa la textura en función de la temperatura gracias a una platina calefactora especial para el microscopio óptico de polarización y se ve que en todos los casos la textura desaparece a cierta temperatura T_i indicando la transición al estado isotrópico.

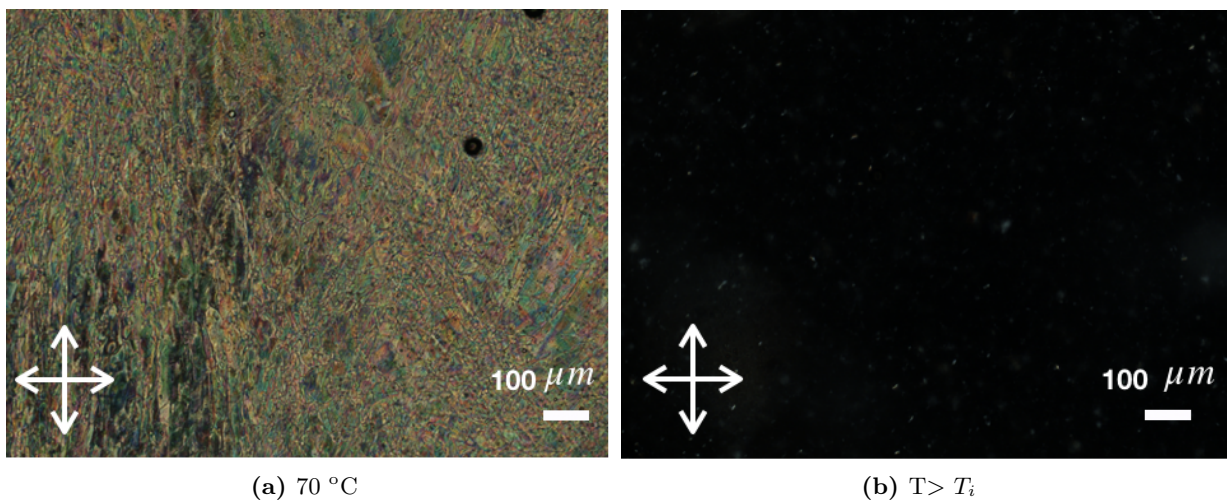


Figura 3-16: Fotografías tomadas con el microscopio óptico de polarización para la tinta C6M-i (a) en el estado cristal líquido, (b) en el estado isotrópico.

Se muestra la fotografía del microscopio de polarización para la muestra C6M-i a 70 °C y a

90°C a modo de ejemplo.

La tabla a continuación muestra la temperatura de transición al estado isotrópico para cada tinta:

Tinta	T_i (°C)
C3M-i	50
C6M-i	90
C11M-i	96
C6-11M-i	95

Tabla 1: Temperatura de transición de la fase cristal líquido a la fase isotrópica, determinada en el microscopio óptico de polarización.

A su vez también se han realizado medidas de calorimetría diferencial de barrido, también llamada DSC (sus siglas en inglés) sobre las tintas. Dicha prueba da el flujo de calor en función de la temperatura entre cierto rango de temperatura. En nuestro caso lo elegimos de -50 a 120 °C. A modo de ejemplo vemos la curva de DSC de una muestra de C11M-i.

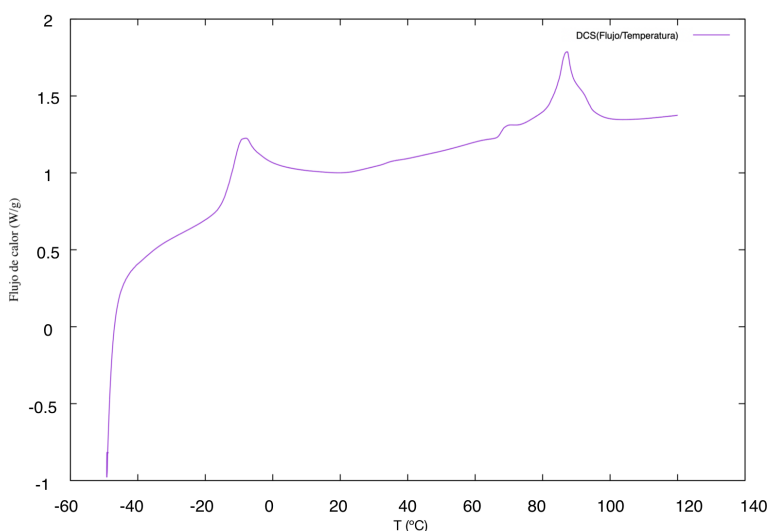


Figura 3-17: Curva de DSC de la tinta C11M-i correspondiente al segundo calentamiento (velocidad de barrido 10°C/min).

Como se puede ver hay un pico entre 80 y 100 °C. Dicho pico corresponde a una transición de fase entre el estado cristal líquido y el estado isotrópico. Dichos estudios de calorimetría han sido realizados en el Servicio de Análisis térmico del CEQMA con un calorímetro TAINstruments DSC-Q200 bajo atmósfera de nitrógeno. Las muestras (3mg de tinta aprox.) se introducen en una cápsula de aluminio sellada.

Comparando los resultado obtenidos por ambos métodos, se ha observado para todas las tintas una buena concordancia entre las temperaturas de transición obtenidas.

3.1.1. Caracterización topográfica de las líneas impresas

El perfil de las muestras se puede caracterizar con el perfilómetro. Este instrumento de medición permite obtener tanto la anchura como la altura de las muestras, lo que permitirá comparar las muestras de cada tinta. Estas medidas se llevan a cabo moviendo la muestra por debajo de una aguja, la cual se encuentra conectada a un transformador diferencial y se eleva en función del relieve de la muestra. Dicha elevación provoca una señal eléctrica en el transformador que permite obtener el perfil de la muestra.

Se ha medido el perfil de cuatro líneas preparadas a partir de las cuatro tintas realizadas en las condiciones óptimas de impresión para cada tinta.

En la Fig 3-18 se muestra, a modo de ejemplo, los perfiles de las líneas de LCE· obtenidas a partir de las tintas C6M-i y C11M-i. La tabla 2 muestra la altura de las tintas impresas en las condiciones óptimas para cada una de las tintas.

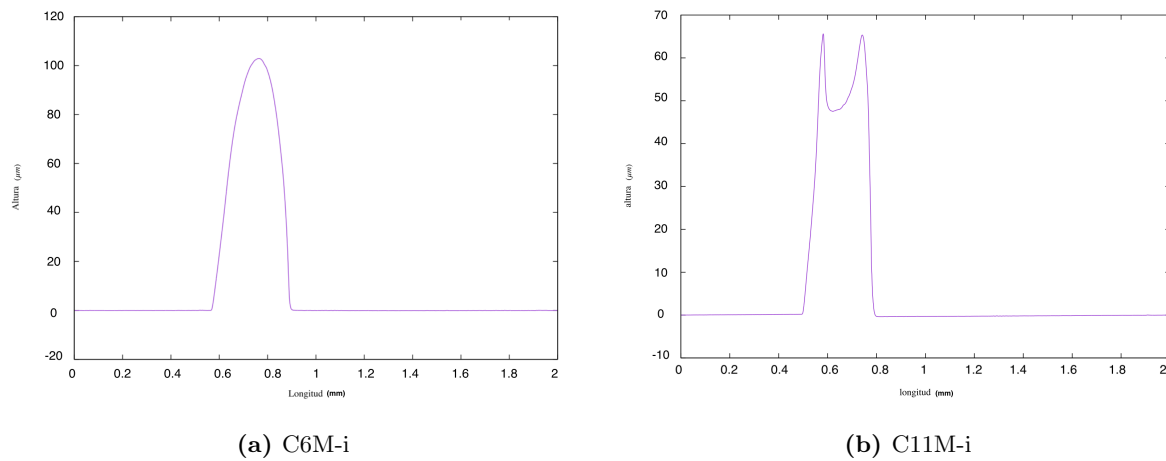


Figura 3-18: Perfil de las líneas de LCE obtenidas a partir de (a) C6M-i y (b) C11M-i.

Tinta	Altura (μm)
C3M-i	84
C6M-i	103
C11M-i	51
C6-11M-i	60

Tabla 2: Altura de las líneas de LCE obtenidas a partir de las distintas tintas.

Todos los perfiles de líneas impresas y curadas obtenidas a partir de las distintas tintas tienen la forma de la obtenida a partir de la tinta C6M-i a excepción del perfil de la muestra obtenida a partir de C11M-i, ya que en este se observan dos picos. La obtención de este perfil es debida a un impresión de la muestra con la aguja muy próxima al vidrio sobre el que imprime.

3.2. Impresión y curado

3.2.1. C3M-i

La tinta en este caso es muy pegajosa y presenta una leve turbidez a temperatura ambiente. Al introducirla en la jeringa, se ve que tiene la capacidad de formar con gran facilidad largos hilos al estirarla.

Se introduce en la impresora y se lleva a cabo el proceso de optimización mencionado en el apartado de impresión. A 70 °C, y a una presión de 2,8 bar, imprime líneas completamente orientadas. Tras ser irradiadas durante cinco minutos con luz UV, las muestras parecen estar curadas ya que se vuelven duras. Un buen curado de la muestra permitirá mantener la orientación.

Se aprecia que la orientación empeora con el tiempo al cabo de unos días, en las muestras curadas. Esto significa que han sido curadas un tiempo insuficiente.

Posteriormente se vuelve a realizar las mismas muestras para la tinta de C3M pero siendo curadas durante diez minutos con luz UV, comprobando efectivamente que el tiempo de curado anterior era insuficiente ya que las muestras curadas durante 10 minutos sí mantienen la orientación. Por ello, las demás tintas las muestras son curadas durante diez minutos, observándose que son estables en el tiempo.

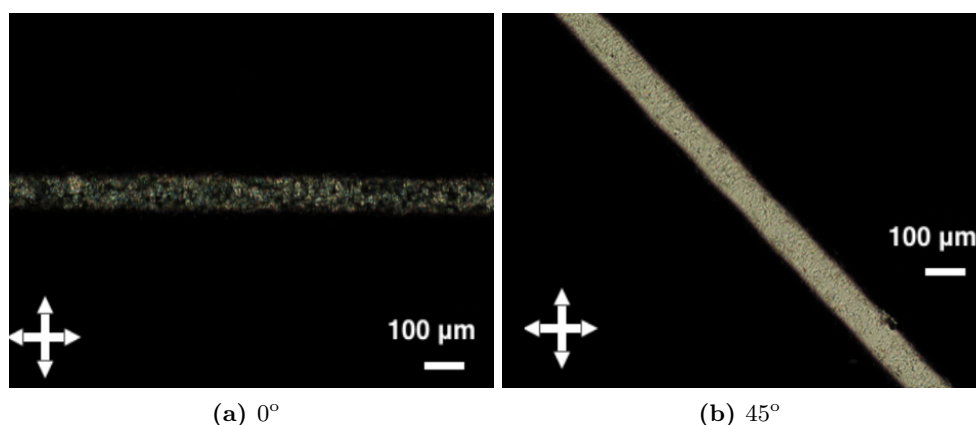


Figura 3-19: Imagen de la línea obtenida a partir de C3M-i antes de ser curada en el microscopio óptico de polarización

3.2.2. C6M-i

Esta tinta presenta una menor viscosidad que la tinta de C3M-i y una mayor turbidez. Las condiciones óptimas son alcanzadas con una temperatura de 70 °C y una presión de 1,6 bar. La presión óptima varía con respecto a la anterior tinta ya que una menor viscosidad mejora la fluidez de la tinta a través de la aguja, por lo que es necesaria una menor presión.

Las muestras son curadas durante diez minutos con luz UV. Tras varios días, se realiza un chequeo del mantenimiento de la orientación y se verifica su estabilidad en el tiempo.

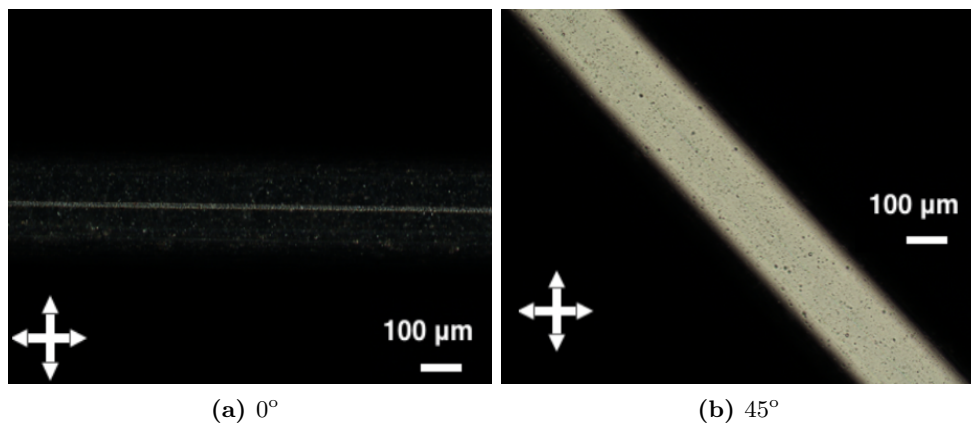


Figura 3-20: Imagen de la línea obtenida a partir de C6M-i antes de ser curada en el microscopio óptico de polarización

3.2.3. C11M-i

Lo primero que se puede ver en esta tinta es un cambio de consistencia, ya que el material apenas es pegajoso. Además al estirarla, le cuesta en mayor medida formar hilos y estos son mas gruesos. Esto probablemente se deba al incremento del peso molecular del espaciador metílico.

Se intenta obtener unas condiciones óptimas de impresión, elevando la temperatura para hacer más fluída la muestra sin pasarnos de 90° , como ya ha sido mencionado anteriormente. A su vez se eleva la velocidad de impresión al máximo, para intentar estirar la tinta en la muestra y se baja la presión para que salga menos tinta de la aguja hasta 0,6 bar. Finalmente se puede afirmar que a pesar de ser una tinta con la capacidad de orientarse (ya que el material se orienta al ser frotado entre dos vidrios o con una espátula), no se consiguen las condiciones óptimas de impresión ya que no se observa orientación.

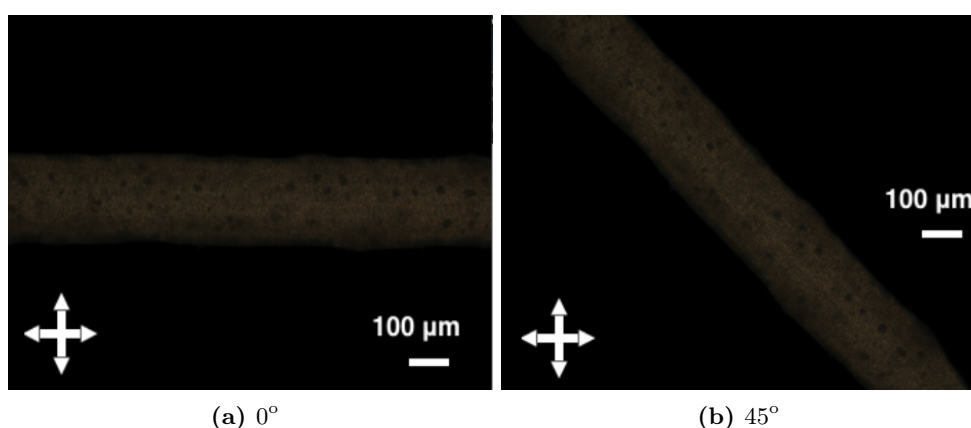


Figura 3-21: Imagen de la línea obtenida a partir de C11M-i antes de ser curada en el microscopio óptico de polarización

3.2.4. C6-C11M-i

Esta tinta presenta una consistencia parecida a la tinta de C11M-i, dado que no es tan pegajosa como las C3M-i y C6M-i, pero tiene la propiedad de formar largos hilos al estirla. Cuando vamos a obtener las condiciones de impresión, vemos que al igual que la tinta de C11M, necesita imprimirse de modo que esté muy estirada para que se aprecie la orientación. En este caso se consigue obtener líneas orientadas a una velocidad de 20 mm/s, temperatura 70 °C y presión 1,4 bar. Dichas condiciones dan lugar a muestras muy débiles, ya que son muy delgadas, por lo que nos impiden la realización de otro tipo de estructuras geométricas más complejas.

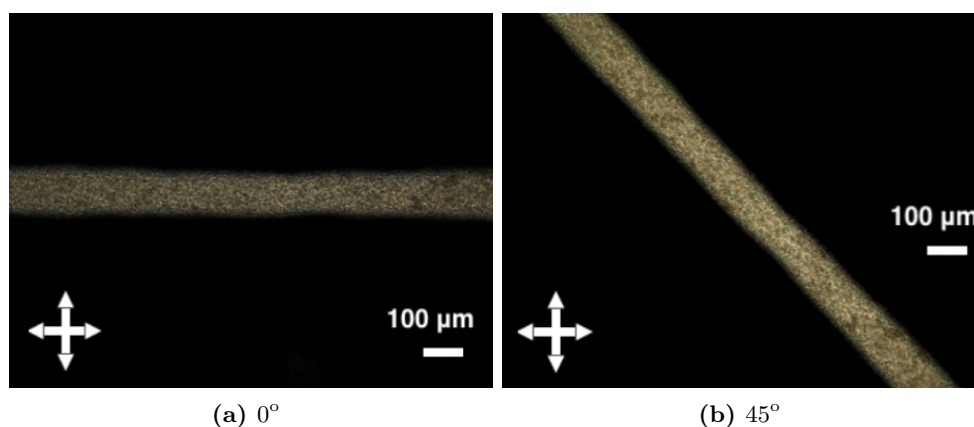


Figura 3-22: Imagen de la línea obtenida a partir de C6-11M-i antes de ser curada en el microscopio óptico de polarización

4. Respuesta ante estímulos térmicos

Para obtener la deformación de cada muestra con la temperatura, se han calentado todas las muestras en un rango de 30-110 °C y se ha tomado foto de la muestra cada 10 °C. Una vez se tienen todas las fotos para cada muestra se puede obtener su respuesta mecánica midiendo la longitud y la anchura de la muestra en cada foto con el programa ImageJ.

Para cada tinta se ha preparado y estudiado su deformación en función de la temperatura para las muestras antes mencionadas: fibra, banda, disco y banda multicapa, tratando de establecer una comparación de la respuesta mecánica de las diferentes muestras.

Las muestras preparadas a partir de C11M-i no han sido incluidas en esta memoria ya que su respuesta mecánica ha sido despreciable.

Primero se va a hacer una comparativa entre la respuesta mecánica de las fibras para cada tinta (Fig 4-23).

Se debe señalar que la fibra de la muestra de C6-11M-i, entre 80 y 90 °C comienza a encogerse en forma de espiral por lo que para dichas muestras se limita el estudio de la contracción hasta 80 °C. Se ha llevado a cabo el calentamiento de dos muestras de dicha tinta y ambas presentan dicho patrón de deformación.

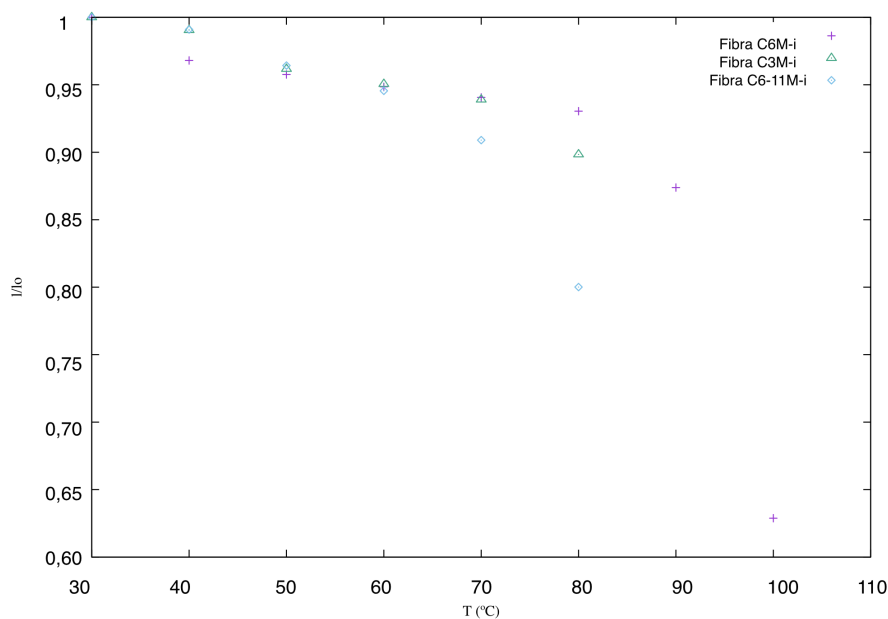


Figura 4-23: Comparación de las respuesta de las fibras de LCE obtenidas a partir de las tintas C3M-i, C6M-i y C6-11M-i

Se puede ver una contracción similar de las fibras obtenidas a partir de las tres tintas hasta una temperatura de 80 °C. Al calentar la fibra del LCE de C3M-i se ve una contracción en la que tampoco aparecen rizos a partir de los 80 °C, si bien la contracción es mucho menor que la obtenida en la fibra del LCE de C6M-i. En el caso de la fibra del LCE obtenida a partir de C6-11M-i, al no poder llevar a cabo el estudio de su respuesta mecánica a partir de 80 °C, se pierde información importante acerca de su contracción.

A continuación se va a estudiar la contracción y el ensanchamiento de las bandas. Para la banda del LCE obtenida a partir de C6M-i vemos la siguiente respuesta mecánica (Fig 4-24):

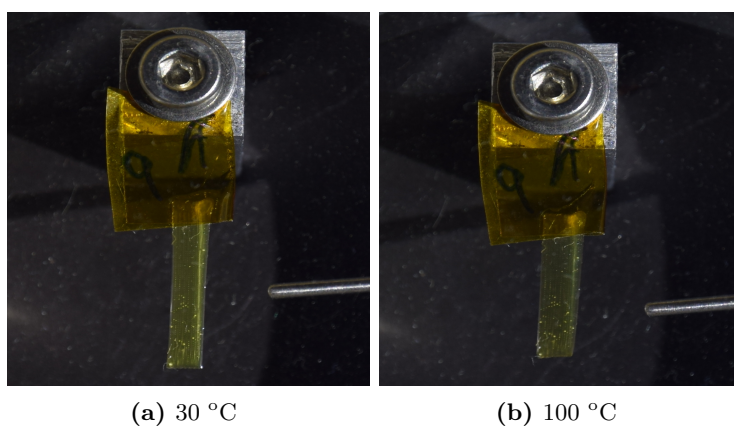


Figura 4-24: Deformación de la banda del LCE de C6M-i

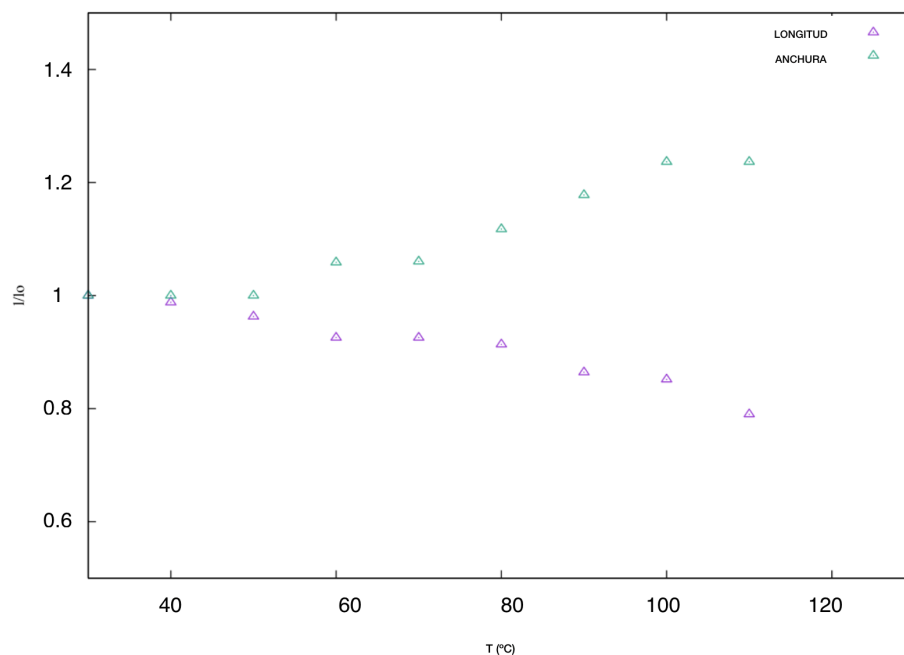


Figura 4-25: Seguimiento de la deformación de la banda de C6M con la temperatura

A la vista de las fotos (Fig 4-24) y la gráfica (Fig 4-25) se puede ver que se produce una contracción longitudinal y una expansión transversal significativa de la banda, especialmente a partir de 80 °C. A su vez, se puede ver que al calentarla, la muestra se vuelve más transparente. Tanto la deformación de la muestra como la variación en el grado de transparencia, se deben a la desorganización de los grupos mesogénicos en forma de varilla del LCE. Estas deformaciones mecánicas no son lineales y además son reversibles Fig 1-4.

Para la banda obtenida a partir de C3M-i se obtiene lo siguiente (Fig 4-26):

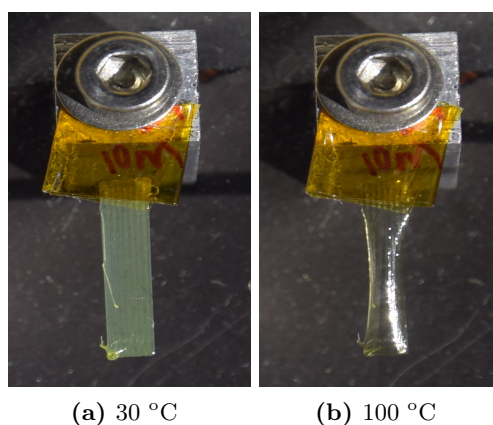


Figura 4-26: Deformación de la banda del LCE de C3M-i

Como se puede apreciar, los laterales se doblan hacia atrás haciendo imposible medir el valor real de la anchura teniendo en cuenta lo que se ha doblado. El estudio de la respuesta mecánica de las bandas de C3M-i ha sido realizado para varias muestras, obteniendo en todos los casos la misma respuesta mecánica.

Por lo tanto la mejor tinta para la impresión de bandas es la de C6M-i por su mayor contracción.

También se ha llevado a cabo el calentamiento de las espirales. La característica de esta geometría es que al calentarla, se forma un cono por el lado de la muestra que estaba en contacto con el vidrio. La contracción de la muestra en la dirección de orientación del cristal líquido y la expansión en la dirección perpendicular hace que el disco pase a formar un cono. Se puede ver a continuación el cono obtenido para la tinta de C3M-i(Fig 4-27).

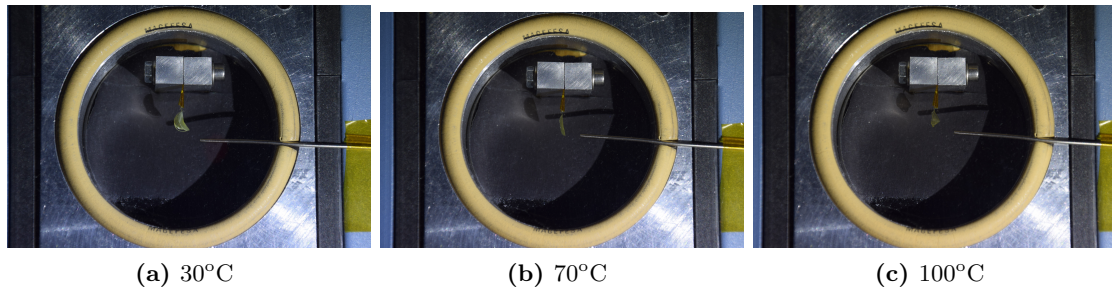


Figura 4-27: Seguimiento de la deformación de la espiral del LCE de C3M-i.

Por último se ha estudiado la capacidad de las bandas multicapas de levantar pequeños pesos, debido a la correspondiente contracción y ensanchamiento de cada una de las capas que los forman. La banda multicapa de la tinta C6M-i consta de ocho capas, mientras que el de C3M-i consta de cuatro capas, ya que no se observaba una correcta superposición de las capas a partir de la cuarta.

Se han calentado las bandas multicapa unidas a pesas de 1 y 5 gramos. La banda multicapa de C6M-i es capaz de levantar apreciablemente los pesos mientras la banda multicapa del elastómero de C3M-i preparada exhibe esta capacidad con la pesa de 1 gramos, no pudiendo levantar la de 5 gramos.

A continuación se compara la respuesta mecánica de la banda multicapa obtenida a partir de C6M-i sometida a pesos de 1 y 5 gramos (Fig 4-28).

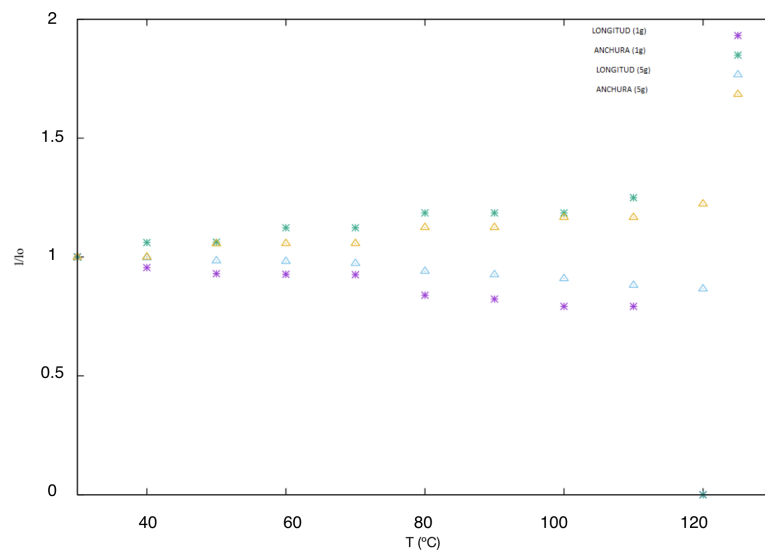


Figura 4-28: Comparativa de la contracción y el ensanchamiento en función del peso que soporta.



Figura 4-29: Prueba de temperatura de la banda multicapa unida a una pesa de 1 gramo.

Puede apreciarse cómo la contracción en la dirección longitudinal de la banda es menor para la muestra con mayor peso ya que este peso se opone a la deformación de la muestra. Se debe tener en cuenta que el peso de dichos músculos es de 41,6 mg y pueden llegar a levantar pesos de hasta 5 gramos una distancia de 1,5 mm. En conclusión son capaces de elevar objetos con un peso 120 veces el suyo. Esto da cuenta de la capacidad de realizar trabajo mecánico, el cual se define como fuerza ($m \cdot g$) por el desplazamiento de la pesa. El desplazamiento que sufre cada pesa es: $\Delta_{1g} = 2,6mm$ y $\Delta_{5g} = 1,5mm$ y el trabajo mecánico llevado a cabo por la banda multicapa en cada caso es:

PESA 1g

$$W = m \cdot g \cdot h = 1 \cdot 10^{-3}(kg) \cdot 9,8(m/s^2) \cdot 2,6 \cdot 10^{-3}(m) = 2,548 \cdot 10^{-5} J \quad (1)$$

$$W/m_{b.mult} = \frac{2,548 \cdot 10^{-5}(J)}{41,6 \cdot 10^{-6}(kg)} = 0,612 J/kg \quad (2)$$

PESA 5g

$$W = m \cdot g \cdot h = 5 \cdot 10^{-3}(kg) \cdot 9,8(m/s^2) \cdot 1,7 \cdot 10^{-3}(m) = 7,203 \cdot 10^{-5} J \quad (3)$$

$$W/m_{b.mult} = \frac{2,548 \cdot 10^{-5}(J)}{41,6 \cdot 10^{-6}(Kg)} = 1,73 J/kg \quad (4)$$

Por error en la preparación de la banda multicapa a partir de C3M-i, esta se encuentra curada durante 5 minutos. Como se puede recordar, se vió que dicho tiempo de curado, era insuficiente dado que la orientación empeoraba y no se mantenía constante en el tiempo. Tras ver el error y debido a la falta de tiempo para llevar a cabo una nueva banda multicapa curada durante 10 minutos, y ya que se ha llevado a cabo anteriormente la impresión de muestras de C3M-i (curadas durante 5 minutos) de los tres tipos restantes de estructuras (fibra, banda y disco), se decide primero, calentar una muestra curada durante dicho tiempo para ver si a pesar

del deterioro de su orientación, se ve una respuesta mecánica bajo estímulos de temperatura. Llevamos a cabo el calentamiento de la banda. A pesar del empeoramiento en su orientación, su respuesta mecánica da lugar a una contracción en la dirección longitudinal de la muestra y un ensanchamiento en la dirección transversal de la muestra hasta los 80 °C. A partir de esa temperatura la banda comienza a deformarse en forma de rizo, dificultando su estudio (Fig 4-30).

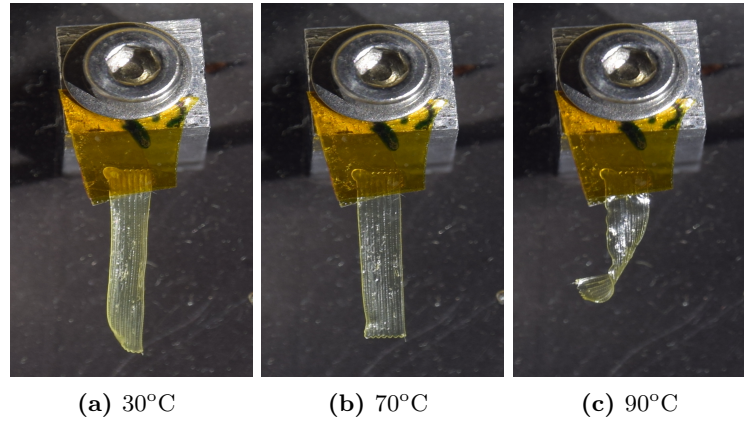


Figura 4-30: Prueba de temperatura de una banda obtenida a partir de C3M-i curada durante 5 minutos m.

A diferencia de las bandas de una sola capa, el elemento multicapa ha permitido la caracterización de la deformación en función de la temperatura (Fig 4-31), gracias a su fijación en ambos extremos, dado que la muestra se encuentra unida por una pesa en su anterior extremo libre.

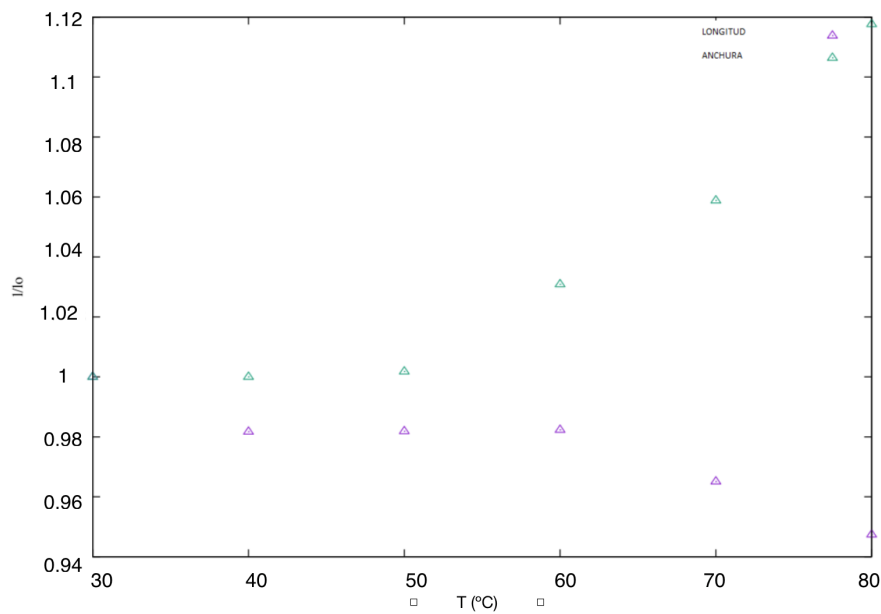


Figura 4-31: Seguimiento de la contracción y el ensanchamiento de la banda multicapa de C3M-i curada 5 minutos en función de la temperatura.

Dado que tiene una masa de 24,5 mg y es capaz de elevar 1 gramo, es capaz de elevar objetos de hasta 40 veces su masa. El desplazamiento que sufre la pesa es: $\Delta_{1g} = 1,14mm$ y el trabajo mecánico llevado a cabo por la banda multicapa en cada caso es:

PESA 1g

$$W = m \cdot g \cdot h = 1 \cdot 10^{-3}(kg) \cdot 9,8(m/s^2) \cdot 1,14 \cdot 10^{-3}(m) = 1,11 \cdot 10^{-5} J \quad (5)$$

$$W/m_{b.mult} = \frac{1,11 \cdot 10^{-5}(J)}{24,5 \cdot 10^{-6}(kg)} = 0,453 J/kg \quad (6)$$

5. Resumen y conclusiones

Se han preparado 4 tintas para la impresión 4D, con estructura homóloga, variando el número de carbonos en los espaciadores metilénicos de los monómeros de partida.

Las 4 tintas presentan un comportamiento de cristal líquido a temperatura ambiente y pasan al estado isotrópico cuando superan cierta temperatura característica de cada tinta. Para C3M-i es 50°C, mientras que para las demás tintas dicha temperatura es entorno a los 90°C.

La impresión de muestras se realiza con el depósito a 70°C, lo que provoca que para la tinta C3M-i se imprima en la fase isotrópica, si bien se obtienen muestras orientadas tras la impresión. En las demás tintas se imprime en su fase cristal líquido. No obstante sólo se obtiene orientación en las muestras de C6M-i y C6-11M-i, ya que para la C11M-i no se consiguen hallar las condiciones óptimas de impresión, a pesar de mostrar orientación en el microscopio óptico polarizado al arrastrar la tinta de forma manual sobre un vidrio.

A pesar de mostrar orientación, la C6-11M-i, presenta una gran dificultad de impresión, dando lugar a líneas orientadas estrechas y poco consistentes. Además no es posible la impresión de otros tipos de estructuras, a causa de las condiciones necesarias de impresión (velocidad alta y presión baja) y las líneas impresas, al someterlas a calor, a partir de 80 °C, se contraen en forma de rizo imposibilitando su estudio.

Sin embargo tanto C3M-i como C6M-i permiten obtener las condiciones óptimas de impresión e imprimir los cuatro tipos de estructuras (fibra, banda, disco y banda multicapa).

En las muestras que tienen orientación, si se someten las muestras a calor, éstas se encogen en la dirección longitudinal y se expanden en la dirección transversal. También se puede ver una mayor contracción a partir de temperaturas mayores de 80 °C especialmente en la muestra obtenida a partir de C6M-i.

Si se comparan las fibras obtenidas a partir de C3M-i y C6M-i se puede ver que la muestra de C6M-i sufre una mayor contracción que la de C3M-i, al igual que en las bandas. No se puede hacer una comparación entre la expansión transversal de las bandas dado que la de C3M-i tiende a doblar sus laterales hacia atrás.

Por último las bandas multicapas se llevan a cabo para la C3M-i superponiendo cuatro ban-

das mientras que para la C6M-i se superponen ocho bandas. Esto da lugar a una diferencia de masa entre ambas muestras. El desplazamiento de la pesa de 1 g debido a la contracción de la banda multicapa de C6M-i es de $\Delta_{C6M-i} = 2,6$ mm y de $\Delta_{C3M-i} = 1,14$ mm debido a la banda multicapa de C3M-i. Como se puede ver, la contracción de la banda multicapa de C6M-i, presenta una mayor capacidad de oponerse al peso de la pesa, que la contracción de la banda multicapa de C3M-i. Además la banda multicapa de C6M-i es capaz de elevar pesos de hasta 5 gramos mientras que la banda multicapa de C3M-i de 1 gramo. Para llevar a cabo una mejor comparación entre las respuestas mecánicas de ambas bandas multicapa se deberían haber curado durante el mismo tiempo ambos músculos.

Por ello podemos concluir que la mejor tinta para llevar a cabo la impresión 4D es la C6M-i, por su mayor capacidad de contracción, su posible estudio en un amplio rango de temperaturas (30 -110 °C) y por su capacidad de formar correctamente bandas multicapa capaces de elevar pesos de hasta 5 gramos.

Referencias

- [1] White T.J & Broer D.J, Programmable adaptative mechanics with crystal polymer networks and elastomers, *Nature materials* (2015).
- [2] Vorladner D, Investigation of the molecular form by means of crystalline liquids, *Z.Phys.Chem.* 105, 211-254 (1923).
- [3] López-Valdeolivas M, Danqing L, Broer D.D & Sánchez Somolinos C, 4D Printed Actuators with Soft-Robotic Functions, *Macromol. Rapid Commun.* (2018),39,1700710
- [4] Nicholas P. Godman, Benjamin A. Kowalski, Anesia D. Auguste, Hilmar Koerner, and Timothy J. White, Synthesis of Elastomeric Liquid Crystalline Polymer Networks via Chain Transfer, *ACS Macro Lett.* (2017),6, 1290-1295
- [5] Sperling.L.H, Introduction to polymer science, (2005)
- [6] Gelebart A.H, Vantomme G, Meijer B.E.W, Broer D.J, Mastering the Photothermal Effect in Liquid Crystal Networks: A General Approach for Self- Sustained Mechanical Oscillators, *Adv. Matter.* (2017), 1606712.
- [7] Ambulo C.P, Burroughs J.J, Boothby J.M, Kim H, Shankar M.R and Ware T.H, Four Dimensional Printing of Liquid Crystal Elastomers, *Appl. Mater. Interfaces* (2017), 9, 37332-37339.
- [8] Kotikian A, Truby R.L, Boley J.W, White T.J, and Lewis J.A, 3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuator with Spatially Programed Nematic, *Adv. Mater.* (2018), 1706164
- [9] Hauser A.W, Liu D, Bryson K.C, Hayward R.C, and Broer D.J, Reconfiguring Nanocomposite Liquid Crystal Polymer Films with Visible Light, *Macromolecules* (2016), 49, 1575-1581.
- [10] Ware T.H, White T. Programmed Liquid Crystal Elastomers with tunable Actuation Strain, *Polym. Chem.* (2015), 6, 4835
- [11] Ware T.H, McConney M.E, Wie J.J, Tondiglia V.P, Voxelated Liquid Crystal Elastomers, *Science* 2015 347, 982.
- [12] Ikeda T, Mamiya J.I, Yu Y, Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers, *Angew. Chem, Int. Ed.* (2007), 46, 506.
- [13] Agrawal A, Yun T, Pesek S.L, Chapman W.G, Verduzco R, Shape-responsive Liquid Crystal Elastomer Bilayers, *Soft Matter* (2014), 10, 1411.
- [14] Van Oosten C.L, Bastiaansen C.W.M, Broer D.J,Printed Artificial Cilia from Liquid-Crystal Network Actuators Modularly Driven by Light, *Nat. Mater.* (2009), 8, 677.
- [15] Truby R.L, Lewis J.A, Printing Soft Matters in Three Dimensions, *Nature* (2016), 540, 371.